

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 C 47/02**

C 07 C 45/08

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 28 02 922 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 28 02 922**

⑫

Aktenzeichen: P 28 02 922.3-42

⑬

Anmeldetag: 24. 1. 78

⑭

Offenlegungstag: 27. 7. 78

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

25. 1. 77 V.St.v.Amerika 762335

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen,

⑦①

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter: Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;  
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;  
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt u. 8000 München

⑦⑦

Erfinder: Morrell, Dennis Glen, Charleston;  
Sherman jun., Paul Dwight, South Charleston; W.Va. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

**DE 28 02 922 A 1**

2802922

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.- Verfahren zur Hydroformylierung eines  $\alpha$ -Olefins unter Bildung von Aldehyden mit einem C-Atom mehr als das  $\alpha$ -Olefin durch Umsetzung desselben mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem flüssigen Reaktionsmedium, das einen löslichen, im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und einem Triarylphosphinliganden bestehenden Rhodiumkomplexbkatalysator enthält, in Anwesenheit eines freien Triarylphosphins, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung der Katalysatorstabilität im flüssigen, den Katalysator enthaltenden Reaktionsmedium eine Menge eines Alkyldiarylphosphinliganden schafft und

die Reaktionsbedingungen auf eine Temperatur von etwa 100-140°C., einen Gesamtgasdruck aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und  $\alpha$ -Olefin unter etwa 450 psia (31,01 bar), einen Kohlenmonoxidteildruck unter etwa 55 psia (3,79 bar), einen Wasserstoffteildruck unter etwa 200 psia (13,78 bar) und bei mindestens etwa 75 Mol gesamtem freiem Phosphinliganden pro Mol katalytisch aktivem, metallischem im Rhodiumkomplexbkatalysator, der im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und Triarylphosphin und/oder Alkyldiarylphosphin besteht, anwesendem Rhodium kontrolliert.

2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mol-Verhältnis von gesamtem freiem Phosphin zum katalytisch aktiven metallischen Rhodium mindestens etwa 100 beträgt.

3.- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einem Lösungsmittel gelöst ist, das die hochsiedenden flüssigen Kondensationsprodukte der Aldehyde umfaßt.

809830/0955

ORIGINAL INSPECTED

4.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyldiarylphosphinmenge etwa 0,5- 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Reaktionsmediums, beträgt.

5.- Kontinuierliches Verfahren zur Hydroformylierung eines  $\alpha$ -Olefins unter Bildung von Aldehyden mit einem C-Atom mehr als das  $\alpha$ -Olefin, bei welchem man

eine Flüssigkeit aus einer homogenen Mischung bildet, die das  $\alpha$ -Olefin, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, die Aldehydprodukte, deren hoch siedende flüssige Kondensationsprodukte, einen löslichen, im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und einem Triarylphosphinliganden bestehenden Rhodiumkomplexe-katalysator und einen freien Triarylphosphinliganden enthält, der Flüssigkeit einen gasförmigen Rückführungsstrom zuführt, der mindestens Wasserstoff und nicht umgesetztes  $\alpha$ -Olefin enthält, der Flüssigkeit frische Mengen an Kohlenmonoxid, Wasserstoff und  $\alpha$ -Olefin zuführt,

von der Flüssigkeit eine Dampfphasenmischung aus nicht umgesetztem  $\alpha$ -Olefin, Wasserstoff, verdampften Aldehydprodukten und verdampften, hoch siedenden Kondensationsprodukten derselben entfernt, und

die Aldehydprodukte und Aldehydkondensationsprodukte aus der Dampf Mischung gewinnt und den gasförmigen Rückführungsstrom bildet,

dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung der Katalysatorstabilität

in der den Katalysator enthaltenden Flüssigkeit eine Menge eines Alkyldiarylphosphinliganden schafft und

die Reaktionsbedingungen auf eine Temperatur von etwa 100-140°C., einen Kohlenmonoxidteildruck unter etwa 55 psia (3,79 bar), einen Wasserstoffteildruck unter etwa 200 psia (13,78 bar), einen Gesamtgasdruck aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und  $\alpha$ -Olefin unter etwa 450 psia (31,01 bar) und mindestens 75 Mol gesamtem freiem Phosphinliganden pro Mol katalytisch aktivem metallischem, im Rhodiumkomplexbkatalysator, der im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und Triarylphosphin und/oder Alkyldiarylphosphin besteht, anwesendem Rhodium kontrolliert.

6.- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verdampften Aldehydkondensationsprodukte von der Flüssigkeit in der Dampfphasenmischung mit einer Geschwindigkeit entfernt werden, die praktisch gleich der Geschwindigkeit ihrer Bildung in der Flüssigkeit ist, wodurch das Volumen der Flüssigkeit praktisch konstant gehalten wird.

7.- Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mol-Verhältnis von gesamtem freiem Phosphin zum katalytisch aktiven metallischen Rhodium mindestens etwa 100 beträgt.

8.- Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgasdruck aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und  $\alpha$ -Olefin unter etwa 350 psia (24,11 bar) liegt.

9.- Kontinuierliches Verfahren zur Hydroformylierung von Propylen unter Bildung von Butyraldehyden bei verbesserter Katalysatorstabilität, bei welchem man

eine Flüssigkeit aus einer homogenen Mischung bildet, die Propylen, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, die Butyraldehydprodukte, deren hoch siedende, flüssige Kondensationsprodukte, einen löslichen, im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und Triphenylphosphin bestehenden Rhodiumkomplexbkatalysator und einen freien Triphenylphosphinliganden enthält, der Flüssigkeit einen gasförmigen Rückführungsstrom zuführt, der mindestens Wasserstoff und nicht umgesetztes Propylen enthält, der Flüssigkeit frische Mengen an Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Propylen zuführt, von der Flüssigkeit eine Dampfphasenmischung entfernt, die nicht umgesetztes Propylen, Wasserstoff, verdampfte Butyraldehydprodukte und deren verdampfte, hoch siedende Kondensationsprodukte enthält, und die Butyraldehydprodukte und deren Kondensationsprodukte aus der Dampfphasenmischung gewinnt und den gasförmigen Rückführungsstrom bildet, dadurch gekennzeichnet, daß man in der den Katalysator enthaltenden Flüssigkeit etwa 0,5-10 Gew.-% eines Propyl-diphenylphosphinliganden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, schafft und die Reaktionsbedingungen auf eine Temperatur von etwa 100-140°C., einen Kohlenmonoxidteildruck von etwa 1-40 psia (0,069-2,76 bar), einen Wasserstoffteildruck von etwa 20-200 psia (1,38-13,78 bar), einen Gesamtgasdruck aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Propylen unter etwa 450 psia (31,01 bar) und bei etwa 75-500 Mol gesamtem freiem Phosphinliganden pro

809830/0955

Mol katalytisch aktivem, metallischem, im Rhodiumkomplexe-katalysator, der im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und Triphenylphosphin und/oder Propyldiphenylphosphin besteht, anwesendem Rhodium kontrolliert.

10.- Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die verdampften Butyraldehydkondensationsprodukte von der Flüssigkeit in der Dampfphasenmischung mit einer Geschwindigkeit entfernt werden, die praktisch <sup>gleich</sup> der Geschwindigkeit ihrer Bildung in der Flüssigkeit ist, wodurch das Volumen der Flüssigkeit praktisch konstant gehalten wird.

Der Patentanwalt:

*H. J. J. - Leipzig*

PATENTANWÄLTE

2802922

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON (0611) 281134  
2870146 FRANKFURT AM MAIN  
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 30SK/SK  
C-11270-GUnion Carbide Corporation  
270 Park Avenue  
New York, N.Y. 10017 / USAVerfahren zur Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zur rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen, insbesondere  $\alpha$ -Olefinen, zur Bildung der entsprechenden Aldehyde; sie bezieht sich insbesondere auf ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen zur Bildung der entsprechenden Aldehyde unter Verwendung von Rhodiumkatalysatoren, deren Stabilität durch die Verwendung von Alkyldiarylphosphinliganden verbessert wird.

Verfahren zur Bildung eines Aldehyds durch Reaktion eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff sind als Hydroformylierungs- oder Oxo-Verfahren bekannt geworden. Seit vielen Jahren verwendeten alle großtechnischen Hydroformylierungsreaktionen Kobalt-carbonylkatalysatoren, die zur Aufrechterhaltung der Katalysatorstabilität relativ hohe Drücke (oft um 100 at = 98 bar oder mehr) erforderten.

809830/0955

Die US PS 3 527 809 beschreibt ein entscheidend neues Hydroformylierungsverfahren, durch welches  $\alpha$ -Olefine mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Bildung von Aldehyden in hohen Ausbeuten bei niedrigen Temperaturen und Drucken hydroformyliert werden, bei dem das Verhältnis der normalen zu Iso-(oder verzweigt-kettigen) -aldehydisomeren der erhaltenen Aldehyde hoch ist. Dieses Verfahren verwendet bestimmte Rhodiumkomplekkatalysatoren und arbeitet unter definierten Reaktionsbedingungen zur Durchführung der Olefinhydroformylierung. Da dieses neue Verfahren bei deutlich niedrigeren Drucken arbeitet, als sie bis dahin in der Technik erforderlich waren, wurden entscheidende Vorteile möglich einschließlich niedrigerer Anfangskapitalinvestierung und niedrigeren Betriebskosten. Weiterhin konnte das wünschenswertere, gerade-kettige Aldehydisomere in hohen Ausbeuten hergestellt werden.

Das Hydroformylierungsverfahren der US PS 3 527 809 umfaßt die folgenden, wesentlichen Reaktionsbedingungen:

(1) Einen Rhodiumkomplekkatalysator, der eine komplexe Kombination aus Rhodium mit Kohlenmonoxid und einem Triorganophosphorliganden ist. Die Bezeichnung "Komplex" bedeutet eine Koordinationsverbindung, erhalten aus der Vereinigung von einem oder mehreren, elektronisch reichen, zur unabhängigen Existenz fähigen Molekülen oder Atomen mit einem oder mehreren elektronisch armen Molekülen oder Atomen, die ebenfalls jeweils zu einer unabhängigen Existenz in der Lage sind. Triorganophosphorliganden, deren Phosphoratom ein verfügbares oder ungeteiltes/ ("unshared") Paar von Elektronen hat, können eine Koordinatbindung mit Rhodium bilden.



(2) Eine  $\alpha$ -Olefinbeschickung aus  $\alpha$ -olefinischen Verbindungen, die durch eine endständige äthylenische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, z.B. eine Vinylgruppe  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , gekennzeichnet sind. Sie können gerade- oder verzweigt-kettige sein und Gruppen oder Substituenten enthalten, die die Hydroformylierung nicht wesentlich stören; weiter können sie mehr als eine äthylenische Bindung enthalten. Propylen ist ein Beispiel eines bevorzugten  $\alpha$ -Olefins.

(3) Einen Triorganophosphorliganden, z.B. ein Triarylphosphin. Zweckmäßig hat jeder Organoteil im Liganden nicht mehr als 18 C-Atome. Die Triarylphosphine sind die bevorzugten Liganden, wie z.B. Triphenylphosphin.

(4) Eine Konzentration des Triorganophosphorliganden in der Reaktionsmischung, die ausreicht, mindestens 2 und vorzugsweise mindestens 5 Mol freien Liganden pro Mol metallisches Rhodium über den Liganden, der mit dem Rhodiumatom in Komplexbindung vorliegt oder an dieses gebunden ist, hinaus zu schaffen.

(5) Eine Temperatur von etwa  $50-145^\circ\text{C}$ ., vorzugsweise etwa  $60-125^\circ\text{C}$ .

(6) Einen gesamten Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Druck unter 31,5 ata (31 bar), vorzugsweise unter 24,5 ata (24,1 bar).

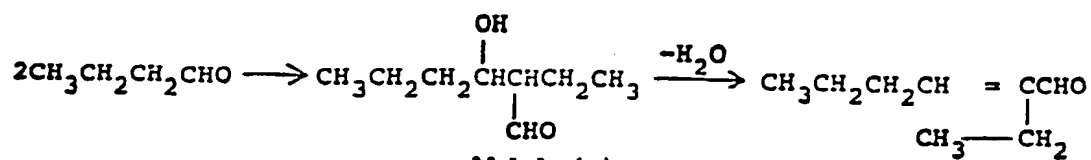
(7) Einen maximalen, von Kohlenmonoxid ausgeübten Teildruck nicht über etwa 75 %, bezogen auf den Gesamtdruck aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, vorzugsweise unter 50 % dieses gesamten Gasdruckes.

Bekanntlich können unter Hydroformylierungsbedingungen einige der erhaltenen Aldehyde kondensieren, um hoch siedende Aldehydkonden-

sationsprodukte, z.B. Aldehyddimere oder -trimere, als Nebenprodukt zu bilden. Die US Patentanmeldung Ser.No. 556 270 vom 7.3.75, die eine teilweise Weiterverfolgung der fallengelassenen US Patentanmeldung Ser.No 887 370 vom 22.12.69/ist, beschreibt die Verwendung dieser hoch siedenden, flüssigen Aldehydkondensationsprodukte als Reaktionslösungsmittel für den Katalysator. Bei diesem Verfahren ist die Entfernung des Lösungsmittels aus dem Katalysator, die zu Katalysatorverlusten führen kann, nicht nötig, und tatsächlich wird ein flüssiges, die hoch siedenden Aldehydkondensationsprodukte (Lösungsmittel) und Katalysator enthaltendes Rückführungsmaterial aus der Produktgewinnungszone zur Reaktionszone geleitet. Es kann notwendig sein, einen kleinen Seitenstrom zu entfernen, um eine Akkumulierung dieser Aldehydkondensationsprodukte und Reaktionsgifte auf übermäßige Konzentrationen zu verhindern.

/\* (= P 20 62703)

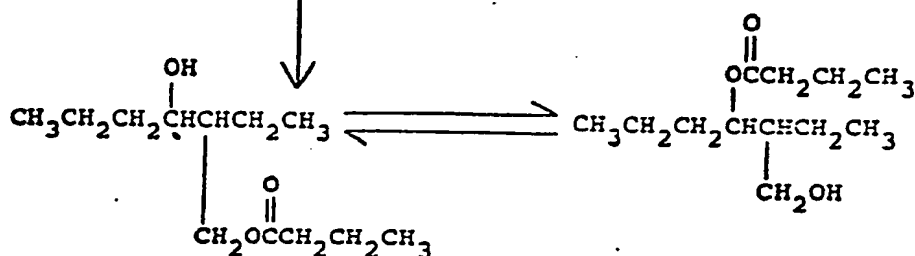
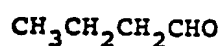
Wie in der US Anmeldung Ser.No. 556 270 gezeigt, ist ein Teil des Aldehydproduktes bei verschiedenen Reaktionen beteiligt, wie im folgenden unter Verwendung von n-Butyraldehyd dargestellt wird:



Aldol (I)

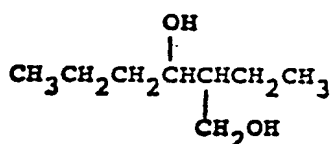
Aldol (I)

substituirt. Acrolein (II)

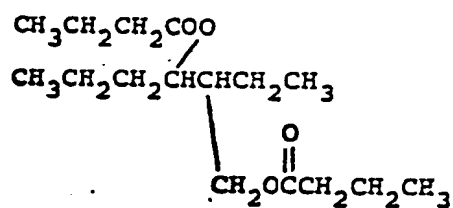


(Trimeres III)

(Trimeres IV)



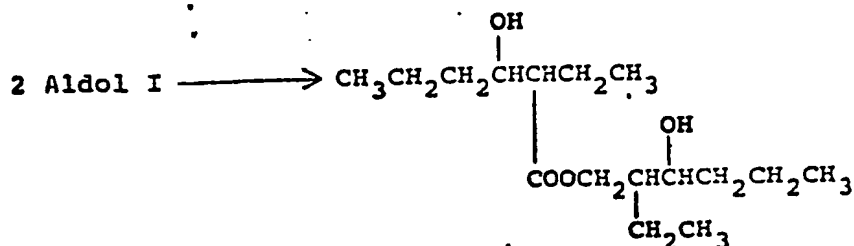
Wärme



(Dimeres V)

(Tetrameres VI)

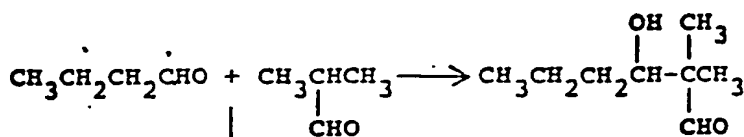
Weiter kann sich das Aldol I der folgenden Reaktion unterziehen:



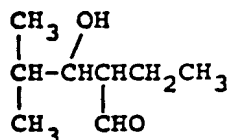
(Tetrameres VII)

Die in Klammern gesetzten Namen in den obigen Gleichungen, nämlich Aldol I, substituiertes Acrolein II, Trimeres III, Trimeres IV, Dimeres V, Tetrameres VI und Tetrameres VII dienen nur der Zweckmäßigkeit. Aldol I wird durch eine Aldolkondensation gebildet; das Trimere III und Tetramere VII werden über Tischenko-Reaktionen gebildet; das Trimere IV durch eine Umesterung; das Dimere V und Tetramere VI durch eine Dismutationsreaktion. Die wesentlichen Kondensationsprodukte sind das Trimere III, Trimere IV und Tetramere VII, wobei geringere Mengen der anderen Produkte anwesend sind. Diese Kondensationsprodukte enthalten daher wesentliche Mengen hydroxylierter Verbindungen, wie z.B. die Trimeren III und IV und das Tetramere VII.

Ähnliche Kondensationsprodukte erhält man durch Selbstkondensation von Isobutyraldehyd, und ein weiterer Bereich von Verbindungen wird durch Kondensation von 1 Molekül n-Butyraldehyd mit 1 Mol Isobutyraldehyd gebildet. Da 1 Molekül n-Butyraldehyd durch Reaktion mit 1 Molekül Isobutyraldehyd auf zwei verschiedene Weisen zur Bildung der unterschiedlichen Aldole VIII und IX aldolisieren kann, können durch Kondensationsreaktionen einer n/Iso-Mischung von Butyraldehyden insgesamt vier mögliche Aldole gebildet werden.



Aldol (VIII)



Aldol (IX)

Das Aldol I kann sich einer weiteren Kondensation mit Isobutyraldehyd unter Bildung eines trimeren Isomeren mit dem Trimeren III und den Aldolen VIII und IX unterziehen, und das entsprechende, durch Selbstkondensation von 2 Molekül Isobutyraldehyd gebildete Aldol X kann weiteren Reaktionen mit n- oder Isobutyraldehyd unter Bildung entsprechender isomerer Trimerer unterliegen. Diese Trimeren können analog zum Trimeren II weiter reagieren, so daß eine komplexe Mischung von Kondensationsprodukten gebildet wird.

Die Anmeldung P 27 15 685 beschreibt die Hydroformylierungsreaktion in flüssiger Phase unter Verwendung eines Rhodiumkomplekxkatalysators, bei welchem Aldehydreaktionsprodukte und einige der höher siedenden Kondensationsprodukte in Dampfform aus der katalysatorhaltigen Flüssigkeit (oder Lösung) bei Reaktionstemperatur und -druck entfernt werden. Die Aldehydreaktionsprodukte und Kondensationsprodukte werden aus dem Abgas des Reaktionsgefäßes in einer Produktgewinnungszone auskondensiert, und die nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien (wie Kohlenmonoxid, Wasserstoff und/oder  $\alpha$ -Olefin) in der Dampfphase aus der Produktgewinnungszone werden zur Reaktionszone zurückgeleitet.

809830/0955

Weiter kann man durch Rückführung von Gas aus der Produktgewinnungszone zusammen mit frischen Ausgangsmaterialien zur Reaktionszone in ausreichenden Mengen unter Verwendung eines  $C_{2-5}$  Olefins als  $\alpha$ -Olefinausgangsmaterial einen Massenausgleich in der Reaktorflüssigkeit erreichen und so praktisch alle höher siedenden Kondensationsprodukte aus der Selbstkondensation des Aldehydproduktes mit einer Geschwindigkeit aus der Reaktionszone entfernen, die mindestens ebenso groß wie die Geschwindigkeit ihrer Bildung ist.

In der letztgenannten Patentanmeldung wird insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines 3-6 C-Atome enthaltenden Aldehyds beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein  $\alpha$ -Olefin mit 2-5 C-Atomen zusammen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei vorgeschriebener Temperatur und Druck durch eine Reaktionszone führt, die den in einer Flüssigkeit gelösten Rhodiumkomplexbkatalysator enthält, kontinuierlich eine Dampfphase aus der Reaktionszone entfernt, diese Dampfphase zu einer Produktabtrennungszone leitet, das flüssige, aldehydhaltige Produkt in der Produktabtrennungszone durch Kondensation von den gasförmigen, nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien abtrennt und die gasförmigen, nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien aus der Produktabtrennungszone zur Reaktionszone zurückführt. Die gasförmigen, nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien plus frischen Ausgangsmaterialien werden vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit zurückgeführt, die mindestens so hoch ist wie die Geschwindigkeit, die zur Aufrechterhaltung eines Massenausgleichs in der Reaktionszone notwendig ist.

Bekanntlich werden Rhodiumhydroformylierungskatalysatoren, wie Hydrido-carbonyl-tris-(triphenylphosphin)-rhodium, durch bestimmte äußerliche Gifte deaktiviert, die in irgendeiner gasförmigen Beschickung zur Reaktionsmischung anwesend sein können (vgl. z.B. G. Falbe "Carbon Monoxide in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York, (1970). Diese als virulente Gifte bezeichneten Gifte (X) stammen aus Materialien, wie schwefelhaltige Verbindungen (z.B.  $H_2S$ , COS usw.), halogenhaltigen Verbindungen (z.B. HCl usw.), cyanhaltigen Verbindungen (z.B. HCN usw.) und können Rh-X Bindungen bilden, die unter milden Hydroformylierungsbedingungen nicht aufgebrochen werden. Eine Entfernung dieser Gifte aus dem Beschickungsmaterialien zur Reaktionsmischung auf unter 1 ppm ließe erwarten, daß keine derartige Katalysatordeaktivierung eintreten würde. Dies ist jedoch, wie festgestellt wurde, nicht der Fall. Wenn z.B. sehr saubere Gase ( $<1$  ppm äußerliche Gifte) in der Hydroformylierung von Propylen verwendet wurden und das oben beschriebene Gasrückführungsverfahren unter den folgenden Bedingungen angewendet wurde:

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Temperatur                    | 100°C.    |
| CO Teildruck; psia (bar)      | 36 (2,48) |
| $H_2$ Teildruck; psia (bar)   | 75 (5,17) |
| Olefinteilruck; psia (bar)    | 40 (2,76) |
| Ligand/Rhodium-Mol-Verhältnis | 94        |

dann nahm die Katalysatoraktivität mit einer Geschwindigkeit von 3 % pro Tag, bezogen auf die ursprüngliche Aktivität des frischen Katalysators, ab. Daher scheint selbst eine praktisch vollständige Entfernung der äußerlichen Gifte eine solche Katalysatordeaktivierung nicht zu verhindern.

In der US Anmeldung Ser.No. 762 336 (interne Nr. C-11271-G vom gleichen Datum) wird gezeigt, daß die Deaktivierung von Rhodiumhydroformylierungskatalysatoren unter Hydroformylierungsbedingungen praktisch in Abwesenheit äußerlicher Gifte auf der kombinierten Wirkung von Temperatur, Mol-Verhältnis von Phosphinligand zu Rhodium und den Teildrücken von Wasserstoff und Kohlenmonoxid beruht und als "innere Deaktivierung" bezeichnet wird. Dort wird weiter gezeigt, daß diese innere Deaktivierung verringert oder praktisch verhindert werden kann, indem man die Hydroformylierungsbedingungen auf eine niedrige Temperatur, einen niedrigen Kohlenmonoxidteildruck und ein hohes Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphinliganden zu katalytisch aktivem Rhodium einstellt und korreliert. Die Anmeldung beschreibt insbesondere ein rhodiumkatalysiertes Hydroformylierungsverfahren zur Herstellung von Aldehyden aus  $\alpha$ -Olefinen einschließlich der Stufen einer Umsetzung des Olefins mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Anwesenheit eines im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und einem Triarylphosphin bestehenden Rhodiumkomplekkatalysator unter bestimmten definierten Reaktionsbedingungen, nämlich

- (1) einer Temperatur von etwa 90-130°C.
- (2) einem Gesamtgasdruck aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und  $\alpha$ -Olefin unter 400 psia (27,56 bar)
- (3) einem Kohlenmonoxidteildruck unter 55 psia (3,79 bar)
- (4) einem Wasserstoffteildruck unter etwa 200 psia (13,78 bar)
- (5) mindestens etwa 100 Mol freier Triarylphosphinligand pro Mol katalytisch aktivem, im Rhodiumkomplekkatalysator anwesenden, metallischem Rhodium



und selektive Korrelation des Kohlenmonoxidteildruckes, der Temperatur und dem Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium, um die Deaktivierung des Rhodiumkomplekkatalysators auf ein Maximum (zulässiger Höchstwert) zu begrenzen, bestimmt als prozentualer Aktivitätsverlust pro Tag, bezogen auf die anfängliche Aktivität des frischen Katalysators. Die Bezeichnung "katalytisch aktives Rhodium" bedeutet das metallische Rhodium im Rhodiumkomplekkatalysator, das nicht deaktiviert ist. Die katalytisch aktive Rhodiummenge in der Reaktionszone kann zu jedem Zeitpunkt während der Reaktion durch einen Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeit in Produkt, bezogen auf den Katalysator, zur Umwandlungsgeschwindigkeit bei Verwendung von frischem Katalysator bestimmt werden.

Die Kontrolle oder Korrelation von Kohlenmonoxidteildruck, Temperatur und Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium zwecks Begrenzung der Katalysatordeaktivierung kann wie folgt erfolgen:

Für Triphenylphosphin als Triarylphosphinligand wird z.B. die besondere Beziehung zwischen diesen drei Parametern und der Katalysatorstabilität durch die Formel definiert:

$$F = \frac{1000}{1 + e^Y}$$

Dabei bedeuten

$F$  = Stabilitätsfaktor

$e$  = Basis des nat. Logarithmus = 2,718281828

$y = K_1 + K_2 T + K_3 P + K_4 (L/Rh)$

$T$  = Reaktionstemperatur; °C.

$P$  = CO Teildruck in psia

$L/Rh$  = Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium

$K_1 = -8,1126$

$K_2 = 0,07919$

$K_3 = 0,0278$

$K_4 = -0,01155$

Wie in der genannten US Anmeldung 762 336 (C-11271-G) ausgeführt, muß man einen Olefinansprechfaktor verwenden, um unter tatsächlichen Hydroformylierungsbedingungen den Stabilitätsfaktor zu erhalten. Olefine verbessern im allgemeinen die Stabilität des Katalysators, und ihre Wirkung auf die Katalysatorstabilität wird in der oben genannten Anmeldung weiter erklärt.

Die obige Beziehung ist für andere Triarylphosphine praktisch gleich, wobei jedoch die Konstanten  $K_1$  bis  $K_4$  verschieden sein können. Der Fachmann kann die spezifischen Konstanten für andere Triarylphosphine mit einem Minimum an Versuchen z.B. durch Wiederholung der folgenden Beispiele 21 bis 30 mit anderen Triarylphosphinen bestimmen.

Wie ersichtlich, kann durch die obige Formel für gegebene Bedingungen von Reaktionstemperatur, Kohlenmonoxidteildruck und Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium der Stabilitätsfaktor  $F$  bestimmt werden; dieser zeigt eine vorhersagbare Beziehung zur Geschwindigkeit, mit welcher der Rhodiumkomplekxkatalysator unter Hydroformylierungsbedingungen deaktiviert wird. Diese Beziehung wird durch Fig. 1 der Zeichnungen dargestellt, die die Änderung des Stabilitätsfaktors  $F$  bei unterschiedlichen Werten von Katalysatoraktivitätsverlusten für das Triarylphosphin Triphenylphosphin zeigt. Die Zeichnung zeigt, daß sich der Aktivitätsverlust in praktisch linearer Beziehung zu erhöhten Werten des Stabilitätsfaktors  $F$  vermindert. Die Bestimmung des maximal zulässigen Verlustes an Katalysatoraktivität beruht letztlich weitgehend auf wirtschaftlichen Überlegungen des Verfahrens einschließlich der Kosten für den Ersatz von verbrauchtem oder deaktiviertem Katalysator sowie dem Wert der Produkte usw. Unter der Annahme eines maximal zulässigen Aktivitätsverlustes von 0,75 % pro Tag ist aus Fig. 1 ersichtlich, daß der entsprechende Mindeststabilitätsfaktor  $F$  etwa 770 beträgt. Somit kann die obige Gleichung zur Bestimmung der Reaktionsbedingungen angewendet werden, die diesen notwendigen Mindeststabilitätsfaktor  $F$  liefern und somit den maximal zulässigen Verlust der Katalysatoraktivität.

Da die obige Gleichung drei Variablen enthält, kann sie unter Hinweis auf Fig. 2, 3 und 4 der Zeichnungen besser verstanden werden, die die Wirkung einer Änderung von zweien dieser drei Variablen auf den Stabilitätsfaktor F zeigen, wobei die andere konstant gehalten wird. Fig. 2, 3 und 4 zeigen insbesondere die Wirkung dieser drei Variablen auf den Stabilitätsfaktor F für das Olefin Propylen. und der Einfachheit halber wird die folgende Beschreibung auf Propylen als Olefin beschränkt. Selbstverständlich besteht jedoch eine ähnliche Beziehung für andere Olefine, die in ähnlicher Weise in Fig. 2, 3 und 4 dargestellt werden könnten.

Die in Fig. 2 dargestellten Werte erhielt man durch Berechnung des Stabilitätsfaktors F bei der Hydroformylierung von Propylen bei einem konstanten Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium von 170:1 (wobei das besondere Triarylphosphin Triphenylphosphin war) und bei unterschiedlichen Temperaturen und Kohlenmonoxidteildrücken. Die Linien A, B und C sind die Gebiete, entlang welcher der Stabilitätsfaktor F etwa 500, 800 bzw. 900 ist. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ist der Stabilitätsfaktor F bei niedrigen Kohlenmonoxidteildrücken und niedrigen Temperaturen bei einem fixierten Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium am höchsten.

Fig. 3 zeigt die Beziehung zwischen Stabilitätsfaktor  $F$  und unterschiedlichen Temperaturen und Mol-Verhältnissen von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium (Triarylphosphin = Tri-phenylphosphin) mit einem konstanten Kohlenmonoxidteildruck von 25 psia (1,72 bar) für die Hydroformylierung von Propylen. Die Linien A, B und C sind die Gebiete, entlang welcher der Stabilitätsfaktor  $F$  etwa 500, 800 bzw. 900 ist. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist der Stabilitätsfaktor  $F$  bei niedrigen Temperaturen und hohen Mol-Verhältnissen von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium bei einem fixierten Kohlenmonoxidteildruck am höchsten.

Fig. 4 zeigt die Beziehung zwischen dem Stabilitätsfaktor  $F$  und unterschiedlichen Kohlenmonoxidteildrücken und Mol-Verhältnissen von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium (Triarylphosphin = Triphenylphosphin) mit einer konstanten Reaktionstemperatur von 110°C. für die Hydroformylierung von Propylen. Die Linien A, B und C sind die Gebiete entlang welcher der Stabilitätsfaktor  $F$  etwa 500, 800 bzw. 900 ist. Wie aus Fig. 4 ersichtlich, ist der Stabilitätsfaktor  $F$  bei hohen Mol-Verhältnissen von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium und niedrigen Kohlenmonoxidteildrücken bei einer fixierten Temperatur am höchsten.

beispielsweisen  
Selbstverständlich dienen Fig. 2, 3 und 4 nur der Veranschaulichung. So wären z.B. in Fig. 4 bei einer anderen konstanten Temperatur die aufgetragenen Werte des Stabilitätsfaktors  $F$  unterschiedlich. Dasselbe gilt für Fig. 2 und 3, wenn andere feste Werte

des Mol-Verhältnisses von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium und Kohlenmonoxidteildruck angewendet würden. Tatsächlich sind Fig. 2, 3 und 4 jeweils nur eine einzige Ebene der dreidimensionalen Beziehung zwischen dem Stabilitätsfaktor  $F$  und den Bedingungen von Temperatur, Kohlenmonoxidteildruck und Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium, wobei die Ebene selbstverständlich gleich der Ebene der dreidimensionalen Kurve ist, die den gewählten Wert der fixierten Variablen in jedem der Fälle schneidet. Diese zweidimensionalen Darstellungen wurden nur der Einfachheit halber gewählt.

Zusammenfassend werden daher die Bedingungen von Temperatur, Kohlenmonoxidteildruck und Mol-Verhältnis von freiem Triarylphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium, die zur Erzielung einer möglichst niedrigen Katalysatordeaktivierung geregelt und in Korrelation gebracht werden, wie folgt bestimmt: entscheidend ist der maximal zulässige Verlust an Katalysatoraktivität. Mit diesem Wert kann z.B. unter Verwendung der in Fig. 1 dargestellten Beziehung der Mindeststabilitätsfaktor  $F$  bestimmt werden. Dann wird die obige Gleichung zur Bestimmung der Werte der drei Variablen gelöst, die dann zur Erzielung dieses Mindeststabilitätsfaktors  $F$  eingestellt werden, wobei die Darstellungen in Fig. 2, 3 und 4 nützlich sind, um spezifische, einen stabilen Katalysator liefernde Bedingungen zu bestimmen.

Im allgemeinen sollte der maximale Aktivitätsverlust des Rhodium-komplekkatalysators 0,75 % pro Tag betragen, und man erzielt sehr vorteilhafte Ergebnisse mit einem maximalen Katalysatoraktivitätsverlust von 0,3 % pro Tag, jeweils bezogen auf die Aktivität des frischen Katalysators. Die Bezeichnung "Aktivität" bedeutet z.D. die gebildete Produktmenge, ausgedrückt als g-Mol/l-std. Selbstverständlich kann auch jedes andere Standardverfahren zur Bestimmung der relativen Katalysatoraktivität zu einem gegebenen Zeitpunkt angewendet werden. Der maximale annehmbare Wert des Verlustes der Katalysatoraktivität hängt jedoch selbstverständlich von vielen verschiedenen Faktoren ab, wie oben ausgeführt. Das in der US Anmeldung 762 336 (interne Nr. C-11271-G) beschriebene Verfahren liefert einen Mechanismus, irgendeinen maximalen Verlust der Katalysatoraktivität durch Kontrolle und Korrelierung der Hydroformylierungsbedingungen zu erreichen. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß nach einer Bestimmung des maximal annehmbaren Verlustes der Katalysatoraktivität die dort beschriebene Erfindung dem Fachmann die Möglichkeit aufzeigt, die zur Erzielung der Katalysatorstabilität notwendigen Reaktionsbedingungen zu kontrollieren und korrelieren. Die oben angegebenen Werte für den maximalen Verlust der Katalysatoraktivität sind daher als Veranschaulichung für den Fachmann gedacht.

Wie erwähnt, verbessert die Anwesenheit des Olefins in der Hydroformylierung die Stabilität des Katalysators; d.h. sie inhibiert die durch die Kombination von Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Temperatur und Liganden/Rhodium-Mol-Verhältnis bewirkte Deaktivierung. Man kann die Wirkung des Olefins auf die Berechnung des Stabili-

tätsfaktors bestimmen. Es wurde z.B. gefunden, daß bei der Hydroformylierung von Propylen Reaktionsbedingungen, die eine Langzeitstabilität des Katalysators (d.h. einen geringen Verlust der Katalysatoraktivität) ergeben, einen Stabilitätsfaktor F (bestimmt aus Fig. 1) mit dem festgestellten Verlust der Katalysatoraktivität von etwa 850 liefern. Durch Verwendung dieser Bedingungen und der obigen Formel wird<sup>aber</sup> ein Stabilitätsfaktor F von etwa 870 berechnet. Dann ist es nur nötig, die entsprechenden Modifikationen in der obigen Gleichung durchzuführen, um die Wirkung des Propylens auf den Stabilitätsfaktor zu <sup>berücksichtigen.</sup> Ähnliche Daten können leicht für andere Olefine erhalten werden, und man kann die notwendigen Modifikationen in der obigen Formel machen, um die tatsächlichen Reaktionsbedingungen zu bestimmen, die zur Erzielung der erfindungsgemäßen Vorteile, nämlich einer Langzeitkatalysatorstabilität, angewendet werden sollten.

Es wurde festgestellt, daß die Anwesenheit eines Alkyldiarylphosphins, wie Propyldiphenylphosphin oder Äthyldiphenylphosphin, in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung des  $\alpha$ -Olefins Propylen die Katalysatorproduktivität inhibiert, d.h. die Geschwindigkeit, mit welcher die gewünschten Aldehydprodukte gebildet werden. Insbesondere verringerte die Zugabe geringer Mengen an Propyldiphenylphosphin oder Äthyldiphenylphosphin zu Rhodiumhydroformylierungslösungen (z.B. 250 ppm Rhodium und 12 Gew.-% Triphenylphosphin in einer Mischung aus Butyraldehyden und Butyraldehydkondensationsprodukten) die Produktionsgeschwindigkeit von Butyraldehyden aus Propylen im Vergleich zur Geschwindigkeit, die man in Abwesenheit der Alkyldiarylphosphine erreichte, ganz deutlich. Dies wird in den Daten der folgenden Tabelle I gezeigt:

809830/0955



24

2802922

Tabelle I

| Vers. | Menge an Tpp*<br>(Gew.-% d. Lösung) | Menge an<br>PDPP**od.<br>EDPP*** | Verh.v.<br>PDPP od.<br>EDPP/TPP | Aldehydprodukt.-geschw.<br>(g-Mol/l-std)<br>festgestellt | vorher-<br>gesagt | (1) Vergleichsprodukt.-<br>geschwindigkeit(2) |
|-------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--|-------------------|---|
| 1     | 4                                   | PDPP(0)                          | 0                               | 1,03   | 1,02              | 100   |
| 2     | 1,89                                | " (2,0)                          | 1,05                            | 0,36   | 1,06              | 34  |
| 3     | 3,74                                | " (0,67)                         | 0,18                            | 0,53   | 1,02              | 53  |
| 4     | 4,06                                | " (1,33)                         | 0,33                            | 0,79   | 1,87              | 42  |
| 5     | 3,61                                | " (1,33)                         | 0,37                            | 1,51   | 3,51              | 43  |
| 6     | 4,0                                 | " (0,05)                         | 0,013                           | 0,62   | 1,02              | 60  |
| 7     | 9                                   | " (1,0)                          | 0,11                            | 0,60   | 0,69              | 87  |
| 8     | 6                                   | " (1,0)                          | 0,17                            | 0,54   | 0,63              | 86  |
| 9     | 9                                   | " (3,0)                          | 0,33                            | 0,54   | 0,72              | 75  |
| 10    | 6                                   | " (3,0)                          | 0,5                             | 0,47   | 0,68              | 68  |
| 11    | 9                                   | " (1,0)                          | 0,11                            | 0,55   | 0,69              | 80  |
| 12    | 6                                   | " (1,0)                          | 0,17                            | 0,58   | 0,63              | 92  |
| 13    | 9                                   | " (3,0)                          | 0,33                            | 0,39   | 0,72              | 54  |
| 14    | 6                                   | " (3,0)                          | 0,5                             | 0,52   | 0,68              | 77  |

\* TPP = Triphenylphosphin  
 \*\* PDPP = Propyldiphenylphosphin  
 \*\*\* EDPP = Äthyldiphenylphosphin

809830/0955

Tabelle I Fortsetzung

|    |      |             |      |       |      |                |
|----|------|-------------|------|-------|------|----------------|
| 15 | 9    | " (0)       | 0    | 0,80  | 0,60 | -- über<br>100 |
| 16 | 0    | " (9)       | ∞    | 0,273 | 0,60 | 46             |
| 17 | 0    | " (4,5)     | ∞    | 0,213 | 0,47 | 45             |
| 18 | 3,89 | EDPP (0,67) | 0,17 | 0,42  | 1,02 | 42             |
| 19 | 3,69 | " (0,67)    | 0,18 | 0,42  | 1,02 | 42             |
| 20 | 3,88 | " (1,33)    | 0,34 | 0,33  | 1,02 | 33             |
| 21 | 6,95 | " (0,67)    | 0,10 | 0,32  | 0,82 | 39             |
| 22 | 6,85 | " (1,33)    | 0,19 | 0,24  | 0,82 | 29             |

(1) = angenommene Geschwindigkeit, berechnet aus kinetischen Daten

(2)  $\text{Vergleichsproduktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{festgestellte Geschwindigkeit}}{\text{vorherges. Geschwindigkeit. für die-}} \times 100$   
selben Bedingungen mit derselben,  
jedoch nur aus TPP bestehenden  
Phosphinmenge

809830/0955

2802922

25

Daher ist nahegelegt worden, daß die Anwesenheit von Alkyldiarylphosphinen in rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsverfahren vermieden werden sollte, da ihre Anwesenheit die Katalysatorproduktivität deutlich verringert. Es wurde nun Überraschenderweise jedoch gefunden, daß die Stabilität solcher Rhodiumkomplexe-katalysatoren erheblich verbessert werden kann, indem man im Reaktionsmedium ein Alkyldiarylphosphin schafft. Obgleich dies die Katalysatorproduktivität verringert, können die Reaktionsbedingungen schärfer eingestellt werden, um diesen offensichtlichen Verlust der Katalysatorproduktivität bei Bewahrung der verbesserten Katalysatorstabilität wieder wettzumachen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die obengenannte Anmeldung (interne Nr. C11271-G) überraschend, die angibt, daß weniger scharfe Bedingungen, z.B. niedrigere Temperaturen, die Katalysatorstabilität begünstigen.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine rhodiumkatalysierte Hydroformylierung zur Herstellung von Aldehyden aus  $\alpha$ -Olefinen unter Verwendung eines Rhodiumkomplexe-katalysators, in welchem die Stabilität des Rhodiumkomplexe-katalysators verbessert wird, indem man im katalysatorhaltigen Reaktionsmedium eine gewisse Menge eines Alkyldiarylphosphinliganden schafft. Dadurch wird die Stabilität des Rhodiumkomplexe-katalysators deutlich verbessert.

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein verbessertes, rhodiumkatalysiertes Verfahren zur Hydroformylierung eines  $\alpha$ -Olefins zur Herstellung von Aldehyden mit einem C-Atom mehr als das  $\alpha$ -Olefin, bei welchem das  $\alpha$ -Olefin mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem flüssigen, einen löslichen Rhodiumkomplexe-kata-

lysator enthaltenden Reaktionsmedium umgesetzt wird, wobei der Katalysator im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und einem Triarylphosphinliganden besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verbesserung der Katalysatorstabilität

im flüssigen, den Katalysator enthaltenden Reaktionsmedium eine gewisse Menge eines Alkyldiarylphosphinliganden schafft und

die Hydroformylierungsreaktionsbedingungen wie folgt kontrolliert:

- (1) eine Temperatur von etwa 100-140°C.
- (2) ein Gesamtgasdruck aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und  $\alpha$ -Olefin unter etwa 450 psia (31,01 bar)
- (3) ein Kohlenmonoxidteildruck unter etwa 55 psia (3,79 bar)
- (4) ein Wasserstoffteildruck unter etwa 200 psia (13,78 bar)
- (5) bei mindestens etwa 75 Mol gesamtem freiem Phosphinliganden pro Mol des im Rhodiumkomplexbkatalysator anwesenden, katalytisch aktiven, metallischen Rhodiums.

Allgemein beträgt die Menge des im flüssigen Reaktionsmedium anwesenden Alkyldiarylphosphinliganden etwa 0,1-20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Reaktionsmediums. Wird ein Triarylphosphinligand in der Hydroformylierung eines  $\alpha$ -Olefins verwendet, dann wird etwas Alkyldiarylphosphin in situ gebildet, dessen "Alkyl"-gruppe von dem der Hydroformylierung unterliegenden  $\alpha$ -Olefin stammt und dessen "Aryl"-Gruppen die gleichen sind wie die Arylgruppen des Triarylphosphins. Daher braucht es nicht notwendig zu sein, dem Reaktionsmedium zusätzliches Alkyldiarylphosphin zuzugeben, um eine ausreichende Menge desselben zu schaffen. Die besondere Alkyldiarylphosphinmenge im Reaktions-

medium hängt von verschiedenen Faktoren, z.B. dem besonderen, umgesetzten  $\alpha$ -O<sub>2</sub>fin, den Reaktionsbedingungen, der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit usw., ab. Gewöhnlich ergeben jedoch Mengen innerhalb des obengenannten Bereiches zufriedenstellende Ergebnisse. Besonders vorteilhaft ist eine Alkyldiarylphosphinmenge im flüssigen Reaktionsmedium von etwa 0,5-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Reaktionsmediums, was daher eine derzeit bevorzugte Ausführungsform darstellt.

Ist ein Alkyldiarylphosphinligand in einem flüssigen Reaktionsmedium anwesend, das einen im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und einem Triarylphosphinliganden bestehenden Rhodiumkomplekxkatalysator enthält, dann besteht der erhaltene Rhodiumkomplekxkatalysator im wesentlichen aus Rhodium in Komplexbindung mit Kohlenmonoxid und dem Triarylphosphinliganden und/oder Alkyldiarylphosphinliganden. Der Ausdruck "besteht im wesentlichen aus" soll auch Wasserstoff in Komplexbindung mit dem Rhodium zusammen mit Kohlenmonoxid und Triarylphosphin und/oder Alkyldiarylphosphin umfassen. Der Ausdruck soll jedoch andere Materialien in Mengen ausschließen, die den Katalysator vergiften oder deaktivieren. Weiter soll die vorliegende Erfindung durch die obige Erklärung nicht eingeschränkt werden, nach welcher Phosphin an das Rhodium gebunden ist oder sich in Komplexbindung mit diesem befindet, da es erfindungsgemäß ausreicht, einfach eine Alkyldiarylphosphinmenge mit dem Triarylphosphin im Reaktionsmedium zu schaffen. Die vorliegende Erfindung soll durch keine Diskussion festgelegt werden, welches Phosphin an das Rhodium gebunden und welches frei ist, obgleich festgestellt wurde, daß sich Rhodium bevorzugt an Propyldiphenyl-

phosphin anstelle des Triphenylphosphins bindet. Dieser Katalysator ist normalerweise in den als Lösungsmittel in der Reaktion verwendbaren Flüssigkeiten löslich, und der zweckmäßigste Katalysator ist frei von Verunreinigungen, wie rhodiumgebundenem Halogen, z.B. Chlor und ähnliche Verbindungen. Die Gesamtmenge an Triarylphosphin und Alkyldiarylphosphin im flüssigen Reaktionsmedium reicht aus zur Schaffung der oben genannten Mindestmoleanzahl an gesamtem freiem Phosphinliganden pro Mol katalytisch aktivem metallischem Rhodium im Rhodiumkomplexbkatalysator. Solange die Gesamtmenge des Phosphinliganden zur Bildung des Rhodiumkomplexbkatalysators und zur Schaffung dieser Mindestmenge an freiem Phosphin ausreicht, ist die besondere Menge des im flüssigen Reaktionsmedium anwesenden Triarylphosphinliganden nicht besonders entscheidend. Allgemein kann die im Reaktionsmedium anwesende Menge an Triarylphosphinligand von etwa 0,5-40 Gew.-% variieren, bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigen Reaktionsmediums.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt man, wenn die Menge des gesamten freien Phosphinliganden im flüssigen Reaktionsmedium mindestens etwa 100 Mol pro Mol katalytisch aktivem metallischem Rhodium im Rhodiumkomplexbkatalysator beträgt. Die obere Grenze für die Menge des gesamten freien Phosphinliganden ist nicht besonders entscheidend und wird weitgehend durch technische und wirtschaftliche Überlegungen bestimmt. Hohe Mol-Verhältnisse von gesamtem freiem Phosphin zu katalytisch aktivem metallischem Rhodium begünstigen die Katalysatorstabilität. Unter "gesamtem freiem Phosphin" wird das Triarylphosphin und/oder Alkyldiaryl-

phosphin verstanden, das im aktiven Komplexkatalysator nicht an das Rhodiumatom gebunden ist oder sich mit diesem in Komplexbindung befindet. Die Theorie, wie solche Liganden mit Rhodium Komplexe bilden, findet sich in der US PS 3 527 809.

Triarylphosphinliganden sind z.B. Triphenylphosphin, Trinaphthylphosphin, Tritolylphosphin, Tri-(p-biphenyl)-phosphin, Tri-(p-methoxyphenyl)-phosphin, p-N,N-Dimethylaminophenyl-bis-phenylphosphin usw., wobei Triphenylphosphin derzeit der bevorzugte Triarylphosphinligand ist.

Alkyldiarylphosphinliganden sind z.B. Methyldiphenylphosphin, Äthyldiphenylphosphin, Propyldiphenylphosphin, Butyldiphenylphosphin, Äthyl-bis-(p-methoxyphenyl)-phosphin, Äthyl-phenyl-p-biphenylphosphin, Methyl-phenyl-p-(N,N-dimethylaminophenyl)-phosphin, Propyl-phenyl-p-(N,N-dimethylaminophenyl)-phosphin, Äthyl-bis-(tolyl)-phosphin, Butyl-bis-(tolyl)-phosphin, Methyl-bis-(naphthyl)-phosphin, Propyl-bis-(naphthyl)-phosphin, Propyl-bis-(p-methoxyphenyl)-phosphin, Butyl-bis-(p-methoxyphenyl)-phosphin usw., wobei Propyldiphenylphosphin derzeit als Alkyldiarylphosphinligand bevorzugt wird.

Der aus Rhodium in Komplexbindung mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Triarylphosphin bestehende Rhodiumkomplekkatalysator kann nach bekannten Verfahren gebildet werden. So kann z.B. ein vorgebildeter, stabiler, kristalliner Feststoff aus Rhodiumhydridocarbonyl-tris-(triphenylphosphin),  $\text{RhH}(\text{CO})[\overline{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$  in das Reaktionsmedium eingeführt werden. Dieses Material kann z.B. nach dem Verfahren in J.Chem.Soc., (1970), Seite 2753-2764, herge-

stellt werden. Man kann auch einen Rhodiumkatalysatorvorläufer, wie  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  oder  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  usw. in das Reaktionsmedium einführen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Rhodiumcarbonyltriphenylphosphinacetylacetonat oder Rhodiumdicarbonylacetylacetonat verwendet. In jedem Fall wird der aktive Rhodiumkomplekkatalysator im Reaktionsmedium unter den Hydroformylierungsbedingungen gebildet, wobei das Alkyldiarylphosphin in situ gebildet und/oder dem Reaktionsmedium zugefügt wird. Man kann auch einen Rhodiumkomplekkatalysator vorbilden, der sowohl Triarylphosphin als auch Alkyldiarylphosphin in Komplexbindung mit dem Rhodium enthält.

Im Reaktionsmedium sollte mindestens die Katalysatormenge anwesend sein, die zur Katalyse der Hydroformylierung des  $\alpha$ -Olefins unter Bildung von Aldehyden als Produkt notwendig ist. Gewöhnlich kann die Rhodiumkonzentration im Reaktionsmedium zwischen etwa 25-1200 ppm, vorzugsweise zwischen etwa 50-400 ppm an katalytisch aktivem Rhodium, berechnet als freies Metall, betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen mit bis zu 20 C-Atomen; es ist besonders zweckmäßig zur Hydroformylierung von  $\alpha$ -Olefinen mit 2-5 C-Atomen, wie Äthylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten usw.; weiter eignet es sich zur Hydroformylierung von Propylen unter Bildung von Butyraldehyden mit einem hohen Verhältnis von *n*- zu Iso-Verbindungen. Das heißt, der im Produkt vorherrschende Butyraldehyd ist *n*-Butyraldehyd, was daher eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist. Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten  $\alpha$ -Olefine können



gerade- oder verzweigtkettig sein und Gruppen oder Substituenten enthalten, die den Verlauf der Hydroformylierung nicht wesentlich stören.

Die zur Reaktionsmischung geführte Olefinmenge hängt von verschiedenen Faktoren, z.B. der Reaktorgroße, der Reaktionstemperatur, dem Gesamtdruck, der Katalysatormenge usw., ab. Je höher die Olefinkonzentration im Reaktionsmedium ist, umso niedriger ist gewöhnlich die Katalysatorkonzentration, die zur Erzielung einer gegebenen Umwandlung in Aldehydprodukte in einer gegebenen Reaktorgroße verwendet werden kann. Da Teildrucke und Konzentration zueinander in Beziehung stehen, führt die Verwendung eines höheren Olefinteildruckes zu einem erhöhten Olefinanteil in dem die Reaktionsmischung verlassenden Produktstrom. Da weiter eine gewisse Menge gesättigter Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung des Olefins gebildet werden kann, kann es notwendig werden, einen Teil des Produktgasstromes abzuziehen, um dieses gesättigte Produkt vor einer Rückführung in die Reaktionszone zu entfernen, was selbstverständlich einen Verlust an nicht umgesetztem, im Produktgasstrom enthaltenen Olefin bedeutet. Daher ist es nötig, den wirtschaftlichen Wert des in diesem abgezogenen Strom verlorenen Olefins gegen die wirtschaftlichen Ersparnisse durch eine niedrigere Katalysatorkonzentration abzuwägen.

Die Reaktionstemperatur kann, wie oben erwähnt, von etwa 100-140°C. variieren, wobei niedrigere Temperaturen die Katalysatorstabilität begünstigen, und höhere Temperaturen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten begünstigen. Die in der Reaktion verwendete, besondere Temperatur hängt selbstverständlich von der gewünschten Stabilität und Reaktionsgeschwindigkeit ab; durch Kontrollieren der Temperatur innerhalb dieses Bereiches erreicht man jedoch gewöhnlich die erfindungsgemäßen Vorteile.

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens der US PS 3 527 809 ist der niedrige Teildruck von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, der zur Durchführung der Hydroformylierung notwendig ist. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet bei einem Gesamtdruck von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Olefin unter 450 psia (31,01 bar),/\*

Der Mindestgesamtdruck ist nicht besonders entscheidend und wird hauptsächlich durch die Menge an Reaktionsgasen begrenzt, die zur Erzielung der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit notwendig ist.

Die dem Reaktionsmedium zugeführten frischen ("make-up") Gase umfassen gewöhnlich Olefin, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Wie oben erwähnt, sollten äußerliche Gifte, wie Schwefel und schwefelhaltig/\* vorzugsweise unter 350 psia (24,11 bar).

ge Verbindungen sowie Halogene und halogenhaltige Verbindungen, aus den frischen Gasen ausgeschlossen werden, da diese Materialien bekanntlich den Katalysator vergiften und ziemlich schnell deaktivieren können. Es ist daher zweckmäßig, die Menge dieser Gifte in allen zur Reaktion geführten Gasen zu verringern.

Selbstverständlich wird die tolerierbare Menge solcher Gifte durch den oben beschriebene, maximal annehmbaren Aktivitätsverlust des Katalysators bestimmt. Wenn man eine gewisse geringe Menge solcher Gifte zulassen und dennoch einen Katalysator der gewünschten Stabilität erhalten kann, dann kann diese geringe Menge toleriert werden. Es ist gewöhnlich zweckmäßig, die Mengen dieser Gifte in den frischen Gasen auf unter 1 ppm zu verringern, was nach bekannten Verfahren erfolgen kann.

Wasserstoff hat eine gewisse Wirkung auf die Katalysatordeaktivierung. Daher sollte im erfindungsgemäßen Verfahren der Wasserstoffteildruck unter etwa 200 psia (13,78 bar), vorzugsweise zwischen etwa 2-200 psia (1,38-13,78 bar), liegen. Selbstverständlich hängt der besondere Wert von der gewünschten Stabilität und Reaktionsgeschwindigkeit und der Beziehung des Wasserstoffteildruckes zum Kohlenmonoxidteildruck, wie unten ausgeführt, ab.

Der Kohlenmonoxidteildruck hat eine entscheidende Wirkung auf die Katalysatorstabilität und sollte gewöhnlich unter etwa 55 psia (3,79 bar) liegen. Selbstverständlich hängt der besondere verwendete Teil-

druck vom notwendigen Stabilitätsfaktor ab. Gewöhnlich ergeben niedrigere Kohlenmonoxidteildrucke einen stabileren Katalysator. Erfindungsgemäß beträgt der Kohlenmonoxidteildruck vorzugsweise etwa 1-50 psia (0,069-3,44 bar). Der Kohlenmonoxidmindestteildruck ist nicht entscheidend wird wird hauptsächlich nur durch die gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit und die Möglichkeit einer eintretenden Olefinhydrierung begrenzt.

Wie in der US PS 3 527 809 beschrieben, nimmt das Verhältnis von n- zu Isoaldehydisomeren in den Aldehydprodukten ab, wenn der Kohlenmonoxidteildruck in Bezug zum Wasserstoffteildruck erhöht wird. Weiter hat im erfindungsgemäßen Verfahren auch der Kohlenmonoxidteildruck in Bezug zum Wasserstoffteildruck eine Wirkung auf das Isomerenverhältnis der erhaltenen Aldehyde. Zur Erzielung des mehr erwünschten n-Aldehydisomeren sollte das Verhältnis der Teildrucke von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid mindestens etwa 2:1, vorzugsweise mindestens etwa 8:1, betragen. Solange die jeweiligen Teildrucke von Kohlenmonoxid und Wasserstoff innerhalb der obigen Grenzen kontrolliert werden, gibt es kein entscheidendes maximales Verhältnis der Wasserstoff:Kohlenmonoxid-Teildrucke.

Die Reaktionszeit oder Verweilzeit des Olefins in der Reaktionszone ist gewöhnlich die Zeit, die zur Hydroformylierung der  $\alpha$ -äthylenischen Bindung des  $\alpha$ -Olefins ausreicht. Gewöhnlich kann die Verweilzeit in der Reaktionszone von etwa einigen Minuten bis einigen Stunden variieren, und diese Variable wird in gewissem Maß durch die Reaktionstemperatur, die Wahl des  $\alpha$ -Olefins und Katalysator, die Konzentration des freien Liganden, den Gesamtdruck, der von Kohlenmonoxid und Wasserstoff ausgeübten Teildruck, die Um-

wandlungsgeschwindigkeit usw. beeinflusst. Allgemein ist es zweckmäßig, die höchst mögliche Umwandlungsgeschwindigkeit für die kleinste verwendete Katalysatormenge zu erreichen. Die Festsetzung der endgültige/Umwandlung wird selbstverständlich letztlich durch viele Faktoren einschließlich der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinflusst. Als wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung wird die Katalysatordeaktivierung auf einem Minimum gehalten oder im wesentlichen verhindert, während über längere Zeit eine ausgezeichnete Umwandlungsgeschwindigkeit erzielt wird.

Es wird bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren in flüssiger Phase in einer Reaktionszone durchzuführen, die den Rhodiumkomplekxkatalysator und, als Lösungsmittel für diesen, die höher siedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte enthält.

Die hier verwendete Bezeichnung "höher siedende flüssige Aldehydkondensationsprodukte" bedeutet die komplexe Mischung hoch siedender flüssiger Produkte aus Kondensationsreaktionen einiger Aldehydprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie oben dargestellt. Diese Kondensationsprodukte können vorgebildet oder im erfindungsgemäßen Verfahren in situ gebildet werden. Der Rhodiumkomplekxkatalysator ist in diesen relativ hoch siedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukten löslich und zeigt eine ausgezeichnete Stabilität über längere Zeiten einer kontinuierlichen Hydroformylierung. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die als Lösungsmittel zu verwendenden, höher siedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte vor der Einführung in die Reaktionszone und dem Beginn des Verfahrens vorgebildet. Weiter wird es bevorzugt, die oben durch Acrolein II

und seine Isomeren dargestellten Kondensationsprodukte im Reaktionsmedium in niedriger Konzentration, z.B. unter etwa 5 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsmediums, zu halten.

Diese höher siedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte und Verfahren zu ihrer Herstellung werden genauer in der US-Anmeldung Ser. No 556 270 (s.o.) beschrieben.

Erfindungsgemäß wird es weiterhin bevorzugt, das in der Anmeldung P 27 15 685 (s.o.) beschriebene Gasrückführungsverfahren anzuwenden, das oben allgemein beschrieben wurde. Wenn die oben genannten, höher siedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte aus Lösungsmittel verwendet werden, umfaßt die Flüssigkeit in der Reaktionszone eine homogene, den löslichen Katalysator, den freien Triarylphosphinliganden, das Lösungsmittel, die Aldehydprodukte und die Reaktionsteilnehmer  $\alpha$ -Olefin, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthaltende Mischung.

Der relative Anteil jedes Reaktionsproduktes in der Lösung wird durch die durch die Lösung laufende Gasmenge kontrolliert. Eine Erhöhung dieser Menge vermindert die Gleichgewichtsaldehydkonzentration und erhöht die Geschwindigkeit der Nebenproduktentfernung aus der Lösung. Die Nebenprodukte umfassen die höher siedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte. Die verminderte Aldehydkonzentration führt zu einer verminderten Geschwindigkeit der Bildung von Nebenprodukten.

Die doppelte Wirkung einer erhöhten Entfernungsgeschwindigkeit und verminderten Bildungsgeschwindigkeit bedeutet, daß der Massenausgleich an Nebenprodukten im Reaktor gegenüber der durch die Flüssigkeit laufenden Gasmenge sehr empfindlich ist. Der Gasfluß umfaßt gewöhnlich frische Mengen an Wasserstoff, Kohlenmonoxid und  $\alpha$ -Olefin. Der entscheidendste Faktor ist jedoch die zur Flüssigkeit zurückgeführte Menge an Rückführungsgas, da diese das Maß an Reaktion, die gebildete Produktmenge und die entfernte Menge an Nebenprodukt (als Konsequenz) bestimmt.

Der Betrieb der Hydroformylierung mit einer gegebenen Fließgeschwindigkeit von Olefin und Synthesegas (d.h. Kohlenmonoxid und Wasserstoff) und mit einer niedrigen Gesamtmenge an Rückführungsgas unter dem entscheidenden Schwellenwert führt zu einer hohen Gleichgewichtaldehydkonzentration in der Lösung und daher zu hohen Bildungsgeschwindigkeiten an Nebenprodukt.

Die Entfernungsgeschwindigkeit der Nebenprodukte im Dampfphasenausfluß aus der Reaktionszone (Flüssigkeit) ist unter solchen Bedingungen niedrig, da die geringe Fließgeschwindigkeit des Dampfphasenausflusses aus der Reaktionszone nur zu einer relativ geringen Überführungsgeschwindigkeit an Nebenprodukten führen kann.

Als endgültige Wirkung erfolgt eine Akkumulation an Nebenprodukten in der flüssigen Lösung, was eine Erhöhung des Lösungsvolumens und damit einen Verlust an Katalysatorproduktivität ergibt. Daher muß ein Teil der Lösung abgezogen werden, wenn das Hydroformylierungsverfahren unter solch niedrigen Gasfließgeschwindigkeiten betrieben wird, um Nebenprodukte zu entfernen und über der Reaktionszone

einen Massenausgleich aufrechtzuerhalten.

Wird jedoch die Gasfließgeschwindigkeit durch die Reaktionszone durch erhöhte Gasrückführungsgeschwindigkeit erhöht, dann fällt der Aldehydgehalt der Lösung, die Bildungsgeschwindigkeit an Nebenprodukten nimmt ab, und die Nebenproduktentfernungsgeschwindigkeit im Dampfphasenausfluß aus der Reaktionszone erhöht sich. Die tatsächliche Wirkung dieser Veränderung ist ein erhöhter Anteil der Nebenprodukte, der mit dem Dampfphasenausfluß aus der Reaktionszone entfernt wird. Wird die Gasfließgeschwindigkeit durch die Reaktionszone durch weitere Erhöhung der Gasrückführungsgeschwindigkeit noch stärker erhöht, dann werden die Nebenprodukte im Dampfphasenausfluß aus der Reaktionszone mit derselben Geschwindigkeit entfernt, wie sie gebildet werden, wodurch über der Reaktionszone ein Massenausgleich eingestellt wird. Dies ist der kritische Schwellenwert der Gasrückführungsgeschwindigkeit, der für die bevorzugte, im erfindungsgemäße Verfahren verwendete Mindestgasrückführungsgeschwindigkeit bevorzugt wird. Wird das Verfahren mit einer Gasrückführungsgeschwindigkeit über diesem Schwellenwert betrieben, dann nimmt das Volumen der Flüssigkeit in der Reaktionszone ab; daher sollte bei Gasrückführungsgeschwindigkeiten oberhalb des Schwellenwertes ein Teil der rohen Aldehydnebenproduktmischung aus der Produktabtrennungszone zur Reaktionszone zurückgeführt werden, um das Volumen der flüssigen Phase in der Reaktionszone konstant zu halten.



Der kritische Schwellenwert der Gasrückführungsgeschwindigkeit kann für eine gegebene Olefin- und Synthesegas- (Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff)-Beschickungsgeschwindigkeit durch Versuche bestimmt werden. Ein Arbeiten bei Rückführungsgeschwindigkeiten unterhalb des kritischen Schwellenwertes erhöht mit der Zeit das Volumen der flüssigen Phase. Ein Arbeiten beim Schwellenwert hält das Volumen konstant, während ein Arbeiten oberhalb des Schwellenwertes das Volumen verringert. Der kritische Schwellenwert der Gasrückführungsgeschwindigkeit kann aus den Dampfdrücken des oder der Aldehyd(e) und jedes der anwesenden Nebenprodukte bei Reaktionstemperatur berechnet werden.

Wird das Verfahren bei einer Gasrückführungsgeschwindigkeit bei oder über dem Schwellenwert durchgeführt, dann werden Nebenprodukte in den gasförmigen Dämpfen, die aus der die Flüssigkeit enthaltenden Reaktionszone abgezogen werden, mit derselben Geschwindigkeit oder schneller als sie gebildet werden, entfernt und akkumulieren sich somit nicht in der flüssigen Phase der Reaktionszone. Unter diesen Umständen ist es nicht nötig, die katalystorhaltige Flüssigkeit zur Entfernung von Nebenprodukten aus der Reaktionszone abzuziehen.

Ein Nebenprodukt des Hydroformylierungsverfahrens ist das durch Hydrierung des  $\alpha$ -Olefins gebildete Alkan. So ist z.B. bei der Hydroformylierung von Propylen Propan ein Nebenprodukt. Vom Gasrückführungsstrom aus der Produktgewinnungszone kann ein Teil abgezogen werden, um das Propan zu entfernen und seine Akkumulierung innerhalb des Reaktionssystems zu verhindern. Dieser abgezogene Anteil enthält neben dem unerwünschten Propan auch nicht umge-

setztes Propylen, alle in der Beschickung eingeführten, inerten Gase und eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Der abgezogene Anteil kann gegebenenfalls einem üblichen Gastrennungungsverfahren, z.B. cryogenen Verfahren, unterworfen werden, um das Propylen zurückzugewinnen, oder er kann als Brennstoff verwendet werden. Das Rückführungsgas besteht im wesentlichen aus Wasserstoff und Propylen. Wird jedoch Kohlenmonoxid in der Reaktion nicht vollständig verbraucht, dann ist auch das überschüssige Kohlenmonoxid ein Teil des Rückführungsgases. Gewöhnlich enthält das Rückführungsgas Alkan, selbst wenn ein Teil vor der Rückführung abgezogen wurde.

Die bevorzugte Gasrückführung wird weiter mit Bezug auf Fig. 5 der beiliegenden Zeichnungen dargestellt, die ein Fließdiagramm zur Durchführung des bevorzugten, erfindungsgemäßen Rückführungsverfahrens ist.

In der Zeichnung ist ein rostfreier Stahlreaktor 1 mit einem oder mehreren Scheibenrührern 6 versehen, die senkrecht montierte Blätter enthalten und durch den Schaft 7 mittels eines (nicht gezeigten) Motors rotiert werden. Unterhalb des Rührers 6 befindet sich eine ringförmige, rohrartige Sprühvorrichtung 5 zum Einführen des  $\alpha$ -Olefins und Synthesegases plus Rückführungsgas. Die Vorrichtung 5 enthält eine Vielzahl von Löchern ausreichender Größe, um einen ausreichenden Gasfluß in die Flüssigkeit um den Rührer 6 zu ergeben, damit in der Flüssigkeit die gewünschte Menge an Reaktionsteilnehmern geschaffen wird. Weiter ist der Reaktor mit einem (nicht gezeigten) Dampfmantel versehen, durch den der Reaktor-

Inhalt bei Beginn auf Reaktionstemperatur gebracht werden kann; weiterhin sind innere Kühlschlangen (nicht gezeigt) vorgesehen.

Der dampfförmige Produktausfluß aus Reaktor 1 wird durch Leitung 10 zu einer Trennvorrichtung 11 gebracht, wo er durch ein Entnebelungskissen 11a ("demisting pad") geführt wird, um etwas Aldehyd und Kondensationsprodukt zurückzuführen und die potentielle Überführung von Katalysator zu verhindern. Der Reaktorausfluß wird durch Leitung 13 zu einem Kühler 14 und dann durch Leitung 15 zum Sammelbehälter 16 geführt, in welchem das Aldehydprodukt und irgendwelche Nebenprodukte von den Abgasen (Ausfluß) abkondensiert werden können. Kondensierter Aldehyd und Nebenprodukte werden aus dem Sammelbehälter 16 durch Leitung 17 entfernt. Gasförmige Materialien wurden über Leitung 18 zur Trennvorrichtung 19 geführt, die ein Entnebelungskissen und die Rückführungsleitung 20 enthält. Die Rückführungsgase werden durch Leitung 21 zu Leitung 8 entfernt, aus welcher ein Anteil durch Leitung 22 abgezogen wird, um den Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen zu regeln und im System den gewünschten Druck aufrechtzuerhalten. Der restliche, größere Anteil der Gase kann durch Leitung 8 zu Leitung 4 zurückgeführt werden, in welche frische Reaktionsteilnehmer durch Leitung 2 und 3 eingeführt werden. Die kombinierte Gesamtmenge der Reaktionsteilnehmer wird zum Reaktor 1 geführt. Ein Kompressor 26 unterstützt den Transport der Rückführungsgase.

Dem Reaktor 1 kann durch Leitung 9 eine frische Katalysatorlösung zugegeben werden. Der einzelne Reaktor 1 kann selbstverständlich durch eine Vielzahl von Reaktoren ersetzt werden.

Das rohe Aldehydprodukt aus Leitung 17 kann in üblicher Weise zur Trennung der verschiedenen Aldehyde und Kondensationsprodukte destilliert werden. Ein Teil des Rohproduktes kann durch Leitung 23 zum Reaktor 1 zurückgeführt und, wie durch die unterbrochene Linie 25 gezeigt, an einem Punkt oberhalb des Rührers 6 eingeführt werden, um gegebenenfalls den Flüssigkeitsspiegel im Reaktor 1 aufrechtzuerhalten.

Wie oben erwähnt, ist die am meisten bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Hydroformylierung des  $\alpha$ -Olefins Propylen. Die Stabilität des Rhodiumkomplexbkatalysators wird erfindungsgemäß verbessert, und im Fall von Propylen wird die Reaktion durch das erfindungsgemäße Verfahren innerhalb der folgenden Bedingungen geregelt:

|  |                              |
|--|------------------------------|
| Temperatur   | etwa 100-140°C.              |
| Gesamtdruck aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Propylen weniger als etwa     | 450 psia (31,05 bar)         |
| Kohlenmonoxidteildruck etwa  | 1-40 psia (0,069-2,76 bar)   |
| Wasserstoffteildruck etwa  | 20-200 psia (1,38-13,78 bar) |
| Mol-Verhältnis von freiem Gesamtphosphin zu katalytisch aktivem Rhodium etwa | 75 bis 500                   |
| Triarylphosphin  | Triphenylphosphin            |
| Alkyldiarylphosphin  | Propyldiphenylphosphin       |

Beispiel 1 bis 30

In allen Beispielen wurde das folgende Verfahren angewendet:  
In einen rostfreiem Stahlreaktor wurde eine Rhodiumhydroformylierungslösung in einer Rhodiummenge als Rhodiumcarbonyltriphenylphosphinacetylacetonat und die in Tabelle II gezeigten Mengen an Triphenylphosphin und Propyldiphenylphosphin einer Mischung aus Butyraldehyd und Butyraldehydtrimeren (vorherrschend 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentylisobutytrat) gegeben. Eine äquimolare Mischung aus Propylen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff wurde in den Reaktor gegeben und die Geschwindigkeit ( $r_1$ ) der Butyraldehydbildung bei 100°C. bestimmt, indem man die für einen gegebenen Druckabfall im Reaktor notwendige Zeit feststellte.

Nach der Reaktion wurden die Gase aus dem Reaktor entfernt und durch eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei den in Tabelle II genannten Teil drucken ersetzt. Der diese enthaltende Reaktor wurde etwa 3 Stunden auf die in Tabelle II genannte Temperatur erhitzt. Die Gase wurden entlüftet, und es wurde eine äquimolare Mischung aus Propylen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff erneut in den Reaktor gegeben und eine zweite Hydroformylierung bei derselben Temperatur wie im ersten Versuch durchgeführt. Wie oben wurde die zweite Geschwindigkeit ( $r_2$ ) der Butyraldehydproduktion bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

Die erfindungsgemäßen Beispiele 1-20 zeigen die verbesserte Stabilität durch Anwesenheit eines Alkyldiarylphosphins im Reaktionsmedium. Die Beispiele 21-30 sind Vergleichsbeispiele, da kein Alkyldiarylphosphin verwendet wurde.

Tabelle II

| Beisp. | Reakt.-<br>temperatur<br>(°C) | Teildrucke in<br>psia (bar) |                | Rh Menge<br>als freies<br>Metall<br>(ppm) | Gesamtligand.-<br>menge<br>(Gew.-%) |         | L/Rh (3) | Aktivität; % (4) |           |
|--------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|---|-------------------------------------|---------|----------|------------------|-----------|
|        |                               | CO                          | H <sub>2</sub> |   | TPP (1)                             | PDP (2) |          | vorheriges.      | festgest. |
| 1      | 115                           | 60 (4,13)                   | 90 (6,20)      | 150                                       | 5                                   | 2       | 191      | 39               | 77,2      |
| 2      | 115                           | 40 (2,76)                   | 90 "           | 200                                       | 7,5                                 | 4       | 238      | 66               | 87,9      |
| 3      | 115                           | 40 "                        | 90 "           | 150                                       | 5                                   | 4       | 251      | 69               | 99,3      |
| 4      | 115                           | 60 (4,13)                   | 90 "           | 200                                       | 7,5                                 | 2       | 192      | 39               | 90,9      |
| 5      | 125                           | 60 "                        | 70 (4,82)      | 150                                       | 7,5                                 | 2       | 258      | 38               | 73,1      |
| 6      | 125                           | 40 (2,76)                   | 70 "           | 200                                       | 5,0                                 | 4       | 180      | 30               | 94,1      |
| 7      | 125                           | 40 "                        | 70 "           | 150                                       | 7,5                                 | 4       | 316      | 68               | 90,2      |
| 8      | 125                           | 60 (4,13)                   | 70 "           | 200                                       | 5                                   | 2       | 143      | 14               | 77,       |
| 9      | 115                           | 40 (2,76)                   | 90 (6,20)      | 150                                       | 5                                   | 4       | 251      | 69               | 99,       |
| 10     | 120                           | 60 (4,13)                   | 80 (5,51)      | 175                                       | 6                                   | 3       | 212      | 62               | 83,6      |
| 11     | 120                           | 60 "                        | 80 "           | 150                                       | 6                                   | 2       | 217      | 63               | 85,9      |
| 12     | 125                           | 50 (3,44)                   | 70 (4,82)      | 175                                       | 5,0                                 | 3       | 190      | 53               | 74,6      |
| 13     | 130                           | 45 (3,10)                   | 97,5 (6,72)    | 266                                       | 9,0                                 | 1,0     | 150      | 35               | 53,3      |
| 14     | 130                           | 65 (4,48)                   | 97,5 "         | 187                                       | 6,0                                 | 1,0     | 150      | 24               | 37,9      |
| 15     | 130                           | 65 "                        | 97,5 "         | 326                                       | 9,0                                 | 3       | 150      | 24               | 31,0      |

809830 / 0955

Tabelle II Fortsetzung

| Beisp. | Reakt.-<br>temperatur<br>(°C) | Teildrucke in<br>osia (bar) |                | Rh Menge<br>als freies<br>Metall<br>(ppm) | Gesamtligand-<br>menge (Gew.-%) |         | L/Rh (3) | Aktivität; % (4) |           |
|--------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|---|---------------------------------|---------|----------|------------------|-----------|
|        |                               | CO                          | H <sub>2</sub> |   | TPP (1)                         | PDP (2) |          | vorherges.       | festgest. |
| 16     | 130                           | (3,10) 45                   | 97,5 (6,72)    | 248                                       | 6,0                             | 3       | 156      | 35,5             | 48,6      |
| 17     | 120                           | (4,48) 65                   | 97,5 "         | 266                                       | 9,0                             | 1,0     | 150      | 41               | 81,4      |
| 18     | 120                           | (3,10) 45                   | 97,5 "         | 187                                       | 6,0                             | 1,0     | 150      | 55               | 75,5      |
| 19     | 120                           | " 45                        | 97,9 (6,75)    | 326                                       | 9,0                             | 3,0     | 150      | 55               | 82,7      |
| 20     | 120                           | (4,48) 65                   | 97,5 "         | 248                                       | 6,0                             | 3,0     | 150      | 41,0             | 76,3      |
| 21     | 130                           | (2,76) 40                   | 160 (11,02)    | 389                                       | 2,5                             | 0       | 25       | 13,0             | 14,2      |
| 22     | 130                           | " 40                        | 160 "          | 275                                       | 2,5                             | 0       | 36       | 14,5             | 14,6      |
| 23     | 110                           | " 40                        | 160 "          | 275                                       | 0,3                             | 0       | 8        | 37               | 2,3       |
| 24     | 100                           | " 40                        | 160 "          | 250                                       | 5,0                             | 0       | 78       | 75               | 72,8      |
| 25     | 100                           | (1,38) 20                   | 160 "          | 250                                       | 5,0                             | 0       | 78       | 84               | 78,5      |
| 26     | 90                            | (0,69) 10                   | 80 (5,51)      | 158                                       | 1,0                             | 0       | 25       | 89               | 91,0      |
| 27     | 120                           | " 10                        | 80 "           | 628                                       | 4,0                             | 0       | 25       | 43               | 40,7      |
| 28     | 90                            | (3,79) 55                   | 80 "           | 622                                       | 4,0                             | 0       | 25       | 70               | 75,4      |
| 29     | 90                            | (0,69) 10                   | 160 (11,02)    | 78  | 2,0                             | 0       | 100      | 95               | 89,3      |
| 30     | 120                           | (2,41) 35                   | 70 (4,82)      | 78  | 2,0                             | 0       | 100      | 47               | 44,9      |

(1) TPP = Triphenylphosphin  
 (2) PDP = Propyldiphenylphosphin  
 (3) L/Rh = Molverhältnis von Gesamtphosphin zu metallischem Rhodium  
 (4) % Aktivität =  $(r_2/r_1) \times 100$

809830/0955

2802922

516

Die vorhergesehenen, in Tabelle II gegebenen Aktivitätswerte wurden unter Verwendung der oben angegebenen, und in der genannten Anmeldung (interne Nr. C-11271-G) beschriebenen Stabilitätsformel erhalten. Die Daten in Tabelle II zeigen eine deutliche Verbesserung der Katalysatorstabilität in Anwesenheit von Propyldiphenylphosphin, wie aus dem Vergleich der höheren festgestellten prozentualen Aktivitätswerte relativ zu den für jedes Beispiel vorhergesagten prozentualen Aktivitäten ersichtlich ist.

Beispiel 31 bis 37

Das angewendete Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in oben; eine Hydroformylierung erfolgte in einem rostfreiem Stahlreaktor unter Verwendung verschiedener Alkyldiphenylphosphine in der in Beispiel 1-30 beschriebenen Weise. Die anfänglichen Teildrucke der Reaktionsteilnehmer Propylen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff waren in jedem Beispiel gleich. Die Geschwindigkeit der Butyraldehydbildung wurde zu verschiedenen Zeiten während der Reaktion festgestellt, wobei die Ergebnisse in der folgenden Tabelle III gezeigt werden.



Tabelle III

Geschwind. d. Butyraldehydbild.  
(g-Mol/l-std)

| Beisp. TPP/Rh (1) | R (2) | RDPP/Rh (3) | Maximum | am<br>Ende d. Reaktion | (%) Aktivität (4) | % Aktivität<br>Extrapolier.<br>auf 60 min |
|-------------------|-------|-------------|---------|------------------------|-------------------|---|
| 31                | 20    | -           | 3,73    | 1,73                   | 46                | 35.3                                      |
| 32                | 15    | Methyl      | 0,58    | 0,47                   | 80                | 82  |
| 33                | 15    | Äthyl       | 1,31    | 0,93                   | 71                | 66  |
| 34                | 15    | Propyl      | 1,35    | 1,06                   | 79                | 74  |
| 35                | 15    | Butyl       | 1,52    | 1,04                   | 68                | 64  |
| 36                | 24    | Propyl      | 0,836   | 0,834                  | 99                | 94 od. mehr                               |
| 37                | 30    | Propyl      | 0,848   | 0,845                  | 98                | 94 od. mehr.                              |

(1) TPP/Rh = Mol-Verhältnis von Gesamttriphenylphosphin zu metallischem Rhodium

(2) R = Alkyl des Alkyldiphenylphosphins

(3) RDPP/Rh = Mol-Verhältnis von Gesamtalkyldiphenylphosphin zu metallischem Rhodium

(4) % Aktivität =  $(r_2/r_1) \times 100$ , wobei  $r_1$  und  $r_2$  die Geschwindigkeiten der Butyraldehydbildung am Beginn und Ende der Reaktion sind.

809830/0955

2802922

Wie aus Tabelle III ersichtlich, insbesondere durch Vergleichen von Beispiel 32-37 (die die vorliegende Erfindung zeigen) mit (Vergleichs)-beispiel 31, verbessert die Anwesenheit eines Alkyldiphenylphosphinliganden im Reaktionsmedium die Katalysatorstabilität.

Beispiel 38 bis 45

Diese Beispiele erfolgten wie die Beispiele 31-37, wobei in Beispiel 38-42 als Ligand nur ein Alkyldiphenylphosphin und in Beispiel 43 und 44 nur ein Triarylphosphin verwendet wurde. Dabei soll die vorliegende Erfindung nicht die Verwendung eines dieser Liganden allein umfassen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV gezeigt:

Die Umrechnung der Drucke in der Anmeldung erfolgt auf der Basis von 1 lb/sq.in. abs. (psia) = 0,0689 bar; 1 at = 0,981 bar; (1 bar =  $10^5$  Pa).

Tabelle IV

| Beisp. | R (1)      | L/Rh (2) | Rhodium-<br>menge als<br>freies<br>Metall<br>(ppm) | Reactions-<br>Temperatur<br>(°C) | Geschwindigkeit d. Butyraldehydbild. |   |       |
|--------|------------|----------|--|----------------------------------|--------------------------------------|---|-------|
|        |            |          |  |                                  | maximale<br>Geschwindigkeit          | $\frac{\text{g-Mol}}{\text{l-std}}$<br>Geschwindigkeit<br>bei 1 std | % (3) |
| 38     | Methyl     | 10,1     | 250  | 125                              | 1,43                                 | 1,26  | 88    |
| 39     | Äthyl      | 10       | 250  | 100                              | 0,87                                 | 0,85  | 98    |
| 40     | n-Propyl   | 10       | 250  | 100                              | 0,95                                 | 0,88  | 93    |
| 41     | iso-Propyl | 9,9      | 250  | 100                              | 3,24                                 | 1,85  | 57    |
| 42     | n-Butyl    | 10,6     | 250  | 100                              | 0,63                                 | 0,56  | 89    |
| 43     | Phenyl     | 10       | 250  | 80                               | 1,71                                 | 0,97  | 56    |
| 44     | Phenyl     | 15       | 150  | 80                               | 0,95                                 | 0,68  | 72    |
| 45     | Methyl     | 10       | 250  | 120                              | 0,84                                 | 0,83  | 99    |

(1) R = vgl. Tabelle II

(2) L/Rh = vgl. Tabelle II

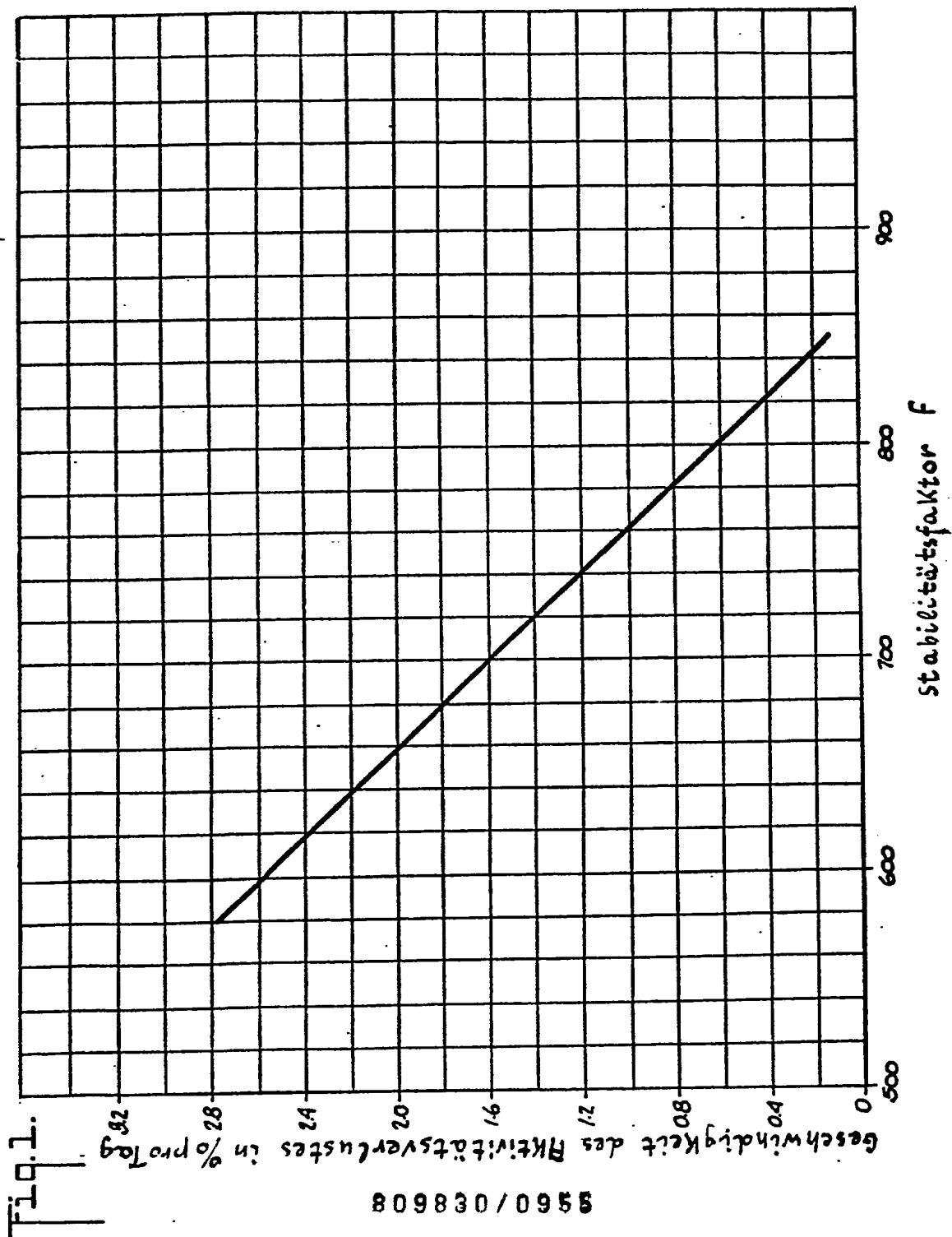
(3) % = (Geschwindigkeit bei 1 std/maximale Geschwindigkeit) x 100

809830/0955

2802922

Nummer: 28 02 922  
 Int. Cl.2: C 07 C 47/02  
 Anmeldetag: 24. Januar 1978  
 Offenlegungstag: 27. Juli 1978

-53-  
 2802922



-51-

2802922

Fig. 2.

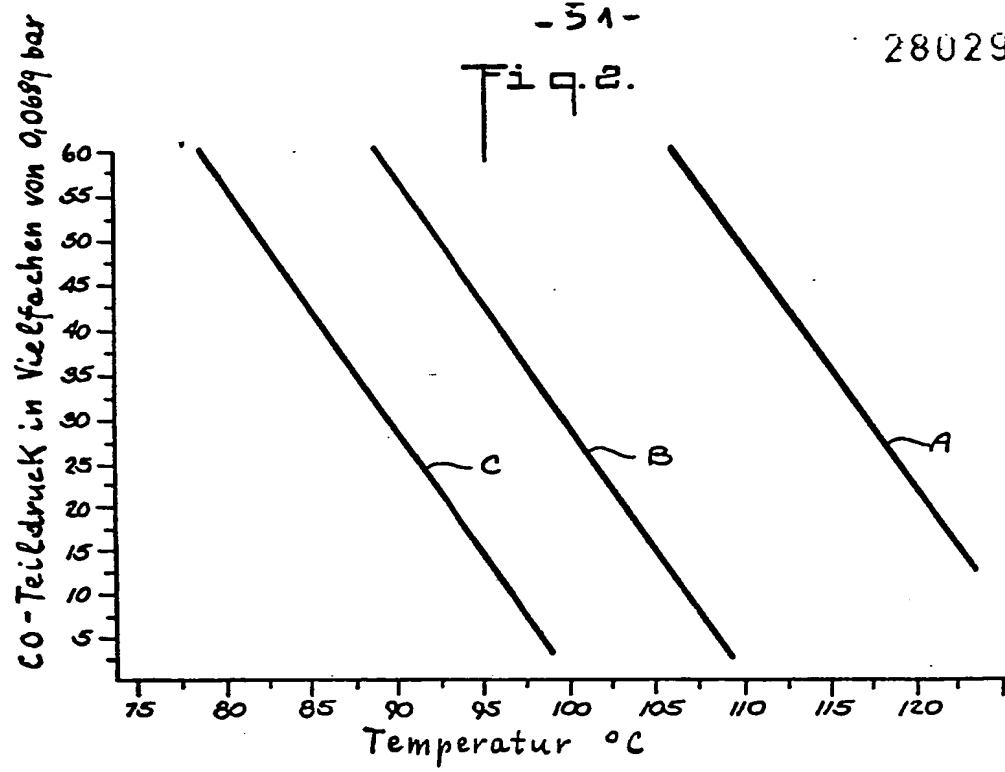
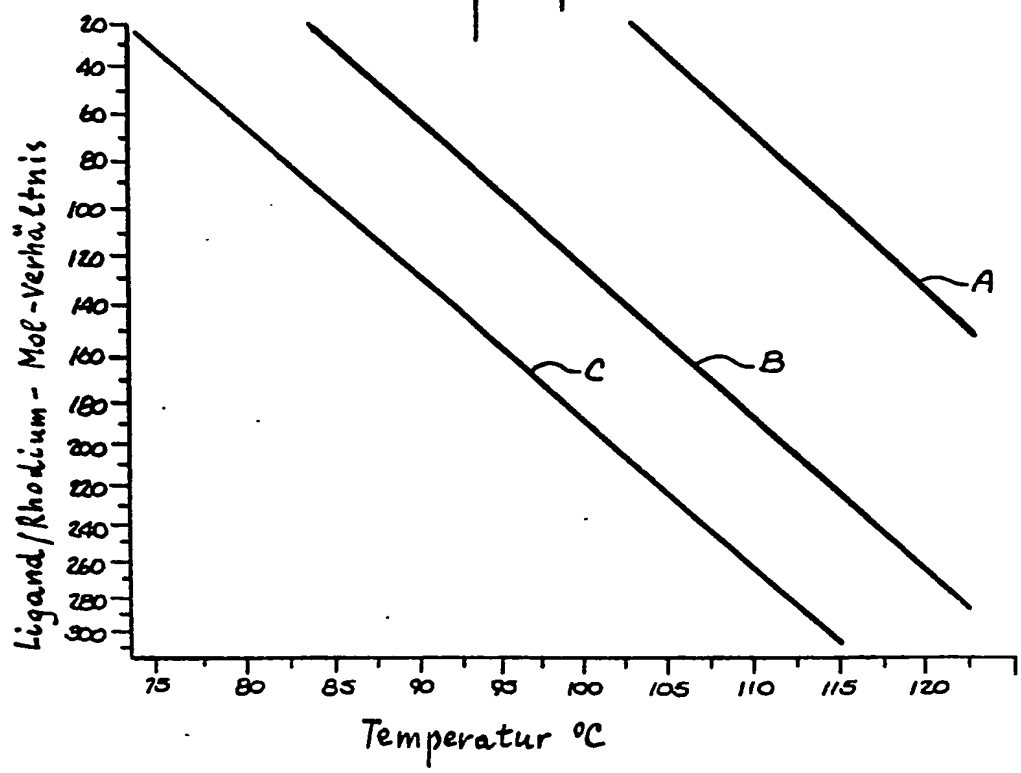


Fig. 3.



809830/0955

